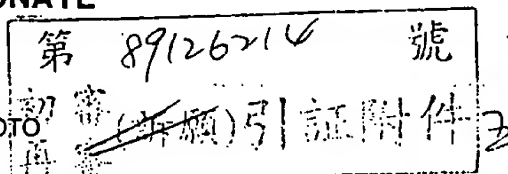


**PURIFICATION OF DIPHENYL CARBONATE**

Patent Number: JP11012230  
Publication date: 1999-01-19  
Inventor(s): SUGURO YOSHIO;; NITTA MAKOTO  
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP  
Requested Patent: ☐ JP11012230



Application Number: JP19970160860 19970618

Priority Number(s):

IPC Classification: C07C69/96; C07C68/08

EC Classification:

Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain diphenyl carbonate with a low chlorine content.

**SOLUTION:** A distillation step comprises a former stage for removing low-boiling impurities from diphenyl carbonate and a latter stage for recovering the diphenyl carbonate and water and other low-boiling impurities in crude diphenyl carbonate are removed by the distillation in the former stage to provide a diphenyl carbonate without substantially containing water. The resultant diphenyl carbonate is then made to flow through a fixed bed composed of a basic substance and the diphenyl carbonate in the former stage is subsequently recovered by the distillation in a method for purifying the crude diphenyl carbonate containing the water and impurities by a distillation method.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特出願公開番号

特開平11-12230

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 0 7 C 69/96  
68/08

識別記号

F I

C 0 7 C 69/96  
68/08

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-160860

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月18日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 勝呂 芳雄

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社黒崎事業所開発研究所  
内

(72) 発明者 新田 誠

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社黒崎事業所開発研究所  
内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 ジフェニルカーボネートの精製方法

(57) 【要約】

【課題】 塩素含量の少ないジフェニルカーボネートを得る。

【解決手段】 水分、不純物を含有する粗製ジフェニルカーボネートを蒸留方法により精製する方法において、蒸留工程がジフェニルカーボネートより低沸点不純物を除去する前段とジフェニルカーボネートを回収する後段とから成り、粗製ジフェニルカーボネート中の水分、その他の低沸点不純物を前段の蒸留により除去して実質的に水分を含まないジフェニルカーボネートとした後、これを塩基性物質から成る固定床中に流通させ、次いで後段のジフェニルカーボネートを蒸留により回収することを行うことを特徴とするジフェニルカーボネートの精製方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水分、不純物を含有する粗製ジフェニルカーボネートを蒸留方法により精製する方法において、蒸留工程がジフェニルカーボネートより低沸点不純物を除去する前段とジフェニルカーボネートを回収する後段とから成り、粗製ジフェニルカーボネート中の水分、その他の低沸点不純物を前段の蒸留により除去して実質的に水分を含まないジフェニルカーボネートとした後、これを塩基性物質から成る固定床中に流通させ、次いで後段のジフェニルカーボネートを蒸留により回収することを行うことを特徴とするジフェニルカーボネートの精製方法。

【請求項2】 粗製ジフェニルカーボネートがフェノールとホスゲン又はフェニルクロロフォルメートとを、触媒として、第4級アンモニウム塩、芳香族複素環式含窒素塩基性化合物またはその塩の存在下に反応させて、生成した反応混合物をアルカリ水溶液と接触させた後に、有機相と水相を分離し、分離した有機相を水で洗浄し、水相を分離して得られたものである、請求項1記載の精製方法。

【請求項3】 固定床の温度が100～300℃である請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項4】 塩基性物質がアルカリ金属、アルカリ土類金属およびこれらの酸化物、水酸化物、炭酸塩から選ばれる一種である請求項1～3に記載のいずれかの精製方法。

【請求項5】 塩基性物質が、炭酸バリウムである請求項1～4に記載のいずれかの精製方法。

【請求項6】 芳香族複素環式含窒素塩基性化合物が、ビリジンである、請求項2に記載の精製方法。

【請求項7】 精製されたジフェニルカーボネートの塩素含量が20ppb以下である請求項1に記載の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、精製ジフェニルカーボネートの精製方法に関する。更に詳しくは、塩素(CI)含有量の少ないジフェニルカーボネートを蒸留精製により得る方法に関する。本発明により精製されたジフェニルカーボネートは溶融エステル交換法による芳香族ポリカーボネートの原料として有用である。そして、その芳香族ポリカーボネートは光ディスク基板、ICやLEDの精密電子部材の絶縁容器用樹脂、電子機器のハウジング材として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】ジフェニルカーボネートには、種々の製造法が知られている。例えば、第4級アンモニウム塩触媒の存在下でフェノールをホスゲン化する方法や、金属フェノキシドの水溶液とホスゲンとを、有機溶媒の存在下に反応させる方法などである。商業的に製造されるジ

フェニルカーボネートは、どの製造法によるものでも各種の汚染物質を含有しており、精製工程が必要となる。汚染物質とは、無機および有機の塩化物、金属イオン、鉄化合物、クロロギ酸フェニルのような反応中間体、製造に使用した有機溶媒などである。これらの汚染物質の内、無機および有機の塩化物の存在は、芳香族ポリカーボネートを製造する際の重合速度および色相に大きな影響を与える為、特に重要である(特公昭38-1373号、特公平7-96613号、特公平6-18868号、特開昭63-97627号、特開昭64-24829号)。

【0003】特開平4-100824号公報には、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するにあたり、①重合触媒を使用せず、②塩素含有量が0.05ppm以下であり、かつ、キサントン含有量が10ppm以下であるジアリールカーボネートを用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法が記載されている。この中で、塩素とは、塩酸や塩化ナトリウム、塩化カリウム等の酸や塩として存在する塩素、又は、フェニルクロロフォルメートのような有機化合物中の塩素を意味し、硝酸銀溶液を用いて電位差滴定による塩素イオンの測定により定量することができるとしている。

【0004】このような低塩素量のジフェニルカーボネートを得るための精製方法として種々の方法が提案されている。例えば、ジフェニルカーボネートに尿素を加えて加熱溶融する方法(特公昭42-9820号)、溶融ジフェニルカーボネートを水で洗浄し、ついで蒸留する方法(特開平7-138208号)、粗製ジフェニルカーボネート溶融液から分別して結晶化する方法(特開平8-3119号)、粗製ジフェニルカーボネートを塩基性物質の存在下に蒸留する方法(特開平8-198816号)等が開示されている。

【0005】上記の如く、微量に含有した塩素の低減について種々の方法が考案されているが、商業的に着色等の問題のないポリカーボネートの原料としてのジフェニルカーボネートを製造する場合に要求される数百から数万ppmにおよぶ高濃度の塩素を含む反応液から、低塩素含有量のジアリールカーボネートを得る方法としては満足できるものではなく、また、精製時、水と塩基性物質の存在下に蒸留することにより、加水分解が起こり、ジフェニルカーボネートの収率が低下するという問題も懸念されることから、ジフェニルカーボネートの分解を抑制して低塩素含有量のジフェニルカーボネートを得る為の精製方法が必要とされていた。特に、情報機器の発達により塩素含有量のより低減されたジフェニルカーボネートの供給が望まれている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ジアリールカーボネートを用いた溶融エステル交換法による芳香族

ポリカーボネートの着色や重合阻害の要因となるジフェニルカーボネート中の塩素由来の不純物を、ジフェニルカーボネートの分解を抑制しつつ、工業的なプロセスを可能とする連続的な方法で行うジフェニルカーボネートの精製方法の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前述の様な問題を解決する為鋭意検討を行った結果、フェノールとホスゲン又はフェニルクロロフォーマートを、触媒として芳香族複素環式含窒素塩基性化合物またはその塩の存在下に反応させて、生成した反応混合物をアルカリ水溶液と接触させた後に、有機相と水相を分離し、有機相を水で洗浄後分液された有機相から水、触媒、未反応フェノール等のジフェニルカーボネートより低沸点の不純物を蒸留により除去し、実質的に水分を含まないジフェニルカーボネートを塩基性物質から成る固定床に流通させることでジフェニルカーボネートの加水分解を抑制しつつ、反応で副生する塩化水素、あるいは触媒である芳香族複素環式含窒素塩基性化合物の塩酸塩等の塩素由来の酸性重合阻害性物質を1万分の1〜200万分の1まで低減した後更に蒸留することで、着色の少ないポリカーボネートの原料として有用なジフェニルカーボネートが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、水分、不純物を含有する粗製ジフェニルカーボネートを蒸留方法により精製する方法において、蒸留工程がジフェニルカーボネートより低沸点不純物を除去する前段とジフェニルカーボネートを回収する後段とから成り、粗製ジフェニルカーボネート中の水分、その他の低沸点不純物を前段の蒸留により除去して実質的に水分を含まないジフェニルカーボネートとした後、これを塩基性物質から成る固定床中に流通させ、次いで後段のジフェニルカーボネートを蒸留により回収することを行うことを特徴とするジフェニルカーボネートの精製方法を提供するものである。

【0009】

【作用】前段の蒸留で粗製ジフェニルカーボネート中の水、触媒、未反応フェノール等、ジフェニルカーボネートよりも低沸点不純物が除去された後に、塩基性物質から成る固定床に流通されることにより、後段の蒸留時のジフェニルカーボネートの加水分解が抑制されると共に連続的に塩素由来の不純物が除去され、低塩素含有量のジフェニルカーボネートを効率よく回収できる。

【0010】

【発明の実施の態様】

粗製ジフェニルカーボネート：粗製ジフェニルカーボネートの製法としては、前述の従来公知の方法（特公昭38-1373号、特公昭58-50977号、特開平7-53473号、特開平7-53474号公報）等が挙げられる。中でもフェノールとホスゲン又はフェニル

クロロフォーマートとを、触媒として第4級アンモニウム塩、芳香族複素環式含窒素塩基性化合物またはその塩の存在下に反応させて、生成した反応混合物をアルカリ水溶液と接触させた後に、有機相と水相を分離し、分離した有機相を水で洗浄し、水相を分離して得られたものが、用いられた触媒の残渣をジフェニルカーボネートから除くのに効果的である。

【0011】上記触媒としての第4級アンモニウム塩としては、ハロゲン化テトラメチルアンモニウム、ハロゲン化テトラエチルアンモニウム等が挙げられ、芳香族複素環式含窒素塩基性化合物としては、ピリジン、キノリン、ピコリン、イミダゾール類、ベンズイミダゾール、ピラゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類等が挙げられ、これら触媒はジフェニルカーボネートの沸点より低い沸点を有するものである。

【0012】反応は、例えば、フェノールと芳香族複素環式含窒素塩基性化合物又はその塩の混合物を120〜190℃に昇温し、充分な攪拌を行いながらガス状のホスゲンを混合物中に導入することにより行う。ホスゲン導入量としては、フェノール1.0モルに対して1.0モル以下が好ましく、0.4〜0.5モルがさらに好ましい。反応終了後の混合物中には、ジフェニルカーボネート、未反応フェノール、微量不純物および触媒である芳香族複素環式含窒素塩基性化合物の塩酸塩が含まれており、塩素の含有量は、触媒の使用量に応じて約300〜60,000ppmとなる。次いで、反応混合物を80〜95℃のアルカリ水溶液と接触させて中和し、pH7〜13の範囲で有機相と水相を分離し、有機相を80〜95℃の温水と接触させた後、有機相と水相を分離する。有機相中には塩素が数10〜数100ppb、水分が約10,000ppm含まれている。

【0013】前段蒸留：この有機相の粗製ジフェニルカーボネートより低沸点成分である水、遊離型の塩基性触媒、および未反応フェノールを前段の蒸留により除去する。本発明において蒸留方法に特に制限はなく単蒸留、多段蒸留いずれも可能であり、それぞれ回分式、連続式いずれの形態も採ることができる。前段の蒸留により、有機相中に水分は実質的に検出されなくなる。

【0014】後段蒸留：こうして得られた水分を実質的に含有しない（100ppm以下）有機相を、溶融状態のまま塩基性物質から成る固定床中に流通させる。塩基性物質としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属及びこれらの酸化物、水酸化物、炭酸塩等が挙げられる。さらに具体的な例としてアルカリ及びアルカリ土類金属として、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、バリウムが挙げられ、アルカリ及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩として、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が例示される。尚、使用される塩基性物質が溶融ジフェニルカーボネー

トに溶解した場合でも、次工程での蒸留により分離が可能であるが、高沸点不純物の蓄積を抑制する為にジフェニルカーボネートへの溶解度が小さいものの方が好ましい。また、後段の蒸留による分離のためにはジフェニルカーボネートよりも高沸点のものが好ましい。以上の様な点から、塩基性物質として特に好適なものとして炭酸バリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム等が例示される。

【0015】塩基性物質の固定床としては、塩基性物質のみから成るもの、ジフェニルカーボネートに対して不活性な担体に担持したものいずれの方法でも良いが、担体のジフェニルカーボネートへの溶解等を考慮すると、塩基性物質のみから成るものの方が好ましい。固定床の設置数は単基から複数基まで任意に設定することができるが、複数基設定することで固定化と再生あるいは交換をジフェニルカーボネートの生産を停止することなく連続的に行うことができ工業的に有効である。使用する塩基性物質の量は、ジフェニルカーボネート中の不純物塩素と当量以上であれば、ジフェニルカーボネートの生産量、固定床の切り替えの頻度、流入ジフェニルカーボネート中の塩素温度などを考慮して任意に設定することができる。

【0016】固定床の温度は、ジフェニルカーボネートの溶解状態を保つ為に100℃～300℃が好ましく、特に好ましくは100℃～200℃である。上記の固定床から流出したジフェニルカーボネート中の塩素含有量は0～20ppbと低減される。固定床から流出したジフェニルカーボネートは再度蒸留によりジフェニルカーボネートより高沸点の不純物を分離し、低塩素含有量のジフェニルカーボネートが得られる。尚、本明細書中で表記される塩素量は以下の方法により測定されたものである。ジフェニルカーボネート(5g)を精製トルエン(10ml)にて加温溶解後、超純水(10ml)を加え、室温で10分間攪拌(マグネチックスターラー1000rpm)した後、水相中の塩素をイオンクロマトグラフで分析する。また、水分は、カールフィッシャー水分分析装置を用いて測定する。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0018】粗製ジフェニルカーボネートの製造例  
オイル循環方式の外部加熱装置に接続されたジャケット付きガラス製反応容器(内容積1リットル、実液700ミリリットルの位置にオーバーフロー管を設置)を3個連続で接続した。第2と第3の反応容器には、生成した塩酸ガスを系外へ除くためのコンデンサー付き排気管を接続した。あらかじめビリジンを5モル%添加しておいた溶解フェノールを、約700ml/hr(フェノール716g/hr、ビリジン30g/hrに相当)で第1

反応器へ連続供給しながら、150℃へ昇温した。充分に攪拌を行いながら、供給されるフェノールの0.48モル比のホスゲン(361g/hr)を第1反応容器へ連続供給した。

【0019】第1反応容器から流出した反応混合物は、オーバーフロー管を介して第2反応器へ供給し、第2反応器から流出した反応混合物は同様に第3反応器へ供給した。第3反応器から流出した反応混合物は、ポリプロピレン製の受器に抜き出した。第3反応器には、窒素ガスを連続供給した。組成が充分安定した後に抜き出した反応混合物(組成 ジフェニルカーボネート89重量%、フェノール6重量%、ビリジン塩酸塩5重量%、フェニルクロロフォルメート未検出)1kgを、オイル循環方式の外部加熱装置に接続されたジャケット付きガラス製反応容器に入れ、85℃へ昇温した。85℃に加温しておいた温度が5重量%の水酸化ナトリウム水溶液372gを添加して5分間攪拌後、30分静置してから水相と有機相を別々に抜き出した。水酸化ナトリウム水溶液添加後のpHは9であった。

【0020】抜き出した有機相を、再度、オイル循環方式の外部加熱装置に接続されたジャケット付きガラス製反応容器に入れ、85℃へ昇温した。85℃に加温しておいた脱塩水300gを添加して5分間攪拌後、5分間静置してから水相と有機相を別々に抜き出し、水相を分離して粗製ジフェニルカーボネート(水分1.000ppm、ビリジン塩酸塩2.4重量%、フェノール6.5重量%)を得た。

【0021】実施例1

上記粗製ジフェニルカーボネートをスルザーラボパッキング(住友重機工業製)10個を充填した真空蒸留塔に導き、真空度20～40torr、オイルバス温度約220℃、トップ温度50～80℃の条件で蒸留してジフェニルカーボネートより低沸点物質である水、遊離型のビリジン、未反応フェノールを蒸留除去した。塔底より得られたジフェニルカーボネート中に水分は検出されなかった。上記軽沸蒸留により得られたジフェニルカーボネート(塩素量73ppb)を溶融状態(液温150℃)に保ち、内径4.6mm、長さ150mmの充填塔に炭酸バリウム粉末2.8gを充填し、200℃に加温した固定化カラムに3g/分の流量で83分間流通した(流通したジフェニルカーボネート量は約120g)。カラムより流出したジフェニルカーボネート中の塩素濃度を測定したところ4.9ppbであった。次いで、このジフェニルカーボネートについて真空度10torr、オイルバス温約230℃、トップ温150℃の条件にて蒸留精製(高沸蒸留)を行ったところ、ジフェニルカーボネート中の塩素濃度は1.0ppbであった。

【0022】実施例2

ジフェニルカーボネートの流量を5g/分とした以外は実施例1と同様の方法で連続処理を行った。カラムより

流出したジフェニルカーボネート中の塩素濃度を測定したところ3.9ppbであった。このジフェニルカーボネートについて、実施例1と同様に蒸留精製（高沸蒸留）を行ったところ、ジフェニルカーボネート中の塩素濃度は0.7ppbであった。

#### 【0023】実施例3

塩基性物質として炭酸バリウム代わりに炭酸リチウムを用いた以外は実施例1と同様の方法で連続処理を行った。カラムより流出したジフェニルカーボネート中の塩素濃度を測定したところ17ppbであった。このジフェニルカーボネートについて、実施例1と同様に蒸留精製（高沸蒸留）を行ったところ、ジフェニルカーボネート中の塩素濃度は5.0ppbであった。

#### 【0024】比較例1

実施例1と同様、上記粗製ジフェニルカーボネートをスルザーラボパッキング（住友重機工業製）10個を充填

した真空蒸留塔に導き、真空度20〜40torr、オイルバス温度約220℃、トップ温度50〜80℃の条件で蒸留してジフェニルカーボネートより低沸点物質である水、遊離型のピリジン、未反応フェノールを蒸留除去した。次いで、上記軽沸蒸留により得られたジフェニルカーボネート（塩素量73ppb）を固定化カラムに流通させることなく、蒸留塔に導き、真空度10torr、オイルバス温度約230℃、トップ温度150℃の条件にて蒸留精製（高沸蒸留）を行ったところ、ジフェニルカーボネート中の塩素濃度は30ppbであった。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明によれば、ジフェニルカーボネートの分解を抑制して連続的にジフェニルカーボネート中の塩素由来の不純物を除去することができ、着色の少ないポリカーボネートの原料としてのジフェニルカーボネートの工業的製造に有効である。